


МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
проректор по учебной работе
О. Г. Локтионова
2017 г



ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания к практическим занятиям и
самостоятельной работы по курсу «Органическая химия» для
студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2017

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор Ф.Ф.Ниязи

Элементоорганические соединения: методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работы по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2017, 12 с. Библиогр.: 12 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств магнийорганических соединений цикла курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 6.10.14 Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 0,6 Уч.-изд.л. 0,5 Тираж 100 экз. Заказ 1475 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с	
1 Краткие теоретические сведения		4
2 Задания для самостоятельного решения.		6
3 Тестовые задания.		8
Литература.		12

1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

К элементоорганическим соединениям относят соединения, в которых атом углерода связан с атомом другого элемента, кроме водорода, кислорода, азота, серы и галогена.

Наиболее многочисленны металлоорганические соединения. Это соединения, в которых в качестве атома элемента выступает атом металла (содержится связь С-М).

В основе названия полного металлоорганического соединения лежит название металла и связанных с ним углеводородных групп. Например, C_2H_5Na – этилнатрий. Смешанные (атом металла связан с атомами галогена или кислорода) металлоорганические соединения называют так: CH_3MgI – метилмагнийиодит.

Получают, в основном, тремя методами:

-взаимодействием галогенпроизводных углеводородов с металлами средней реакционной способностью в безводных инертных растворителях;

-взаимодействием галогенпроизводных углеводородов с тяжелыми металлами в сплавах с натрием;

-активные металлы, например натрий, реагируют с галогенпроизводными углеводородами по *реакции Вюрца*, в качестве промежуточных продуктов можно выделить металлоорганическое соединение.

Магнийорганические соединения, известны как *реактивы Гриньяра* (Нобелевская премия). Получают добавлением бромэтана в безводном диэтиловом эфире к суспензии магниевых стружек в растворе диэтилового эфира с последующим нагреванием (2 ч). Получают раствор светло-серого цвета этилмагнийбромида в эфире (*реактив Гиньяра*). Сейчас используют в качестве растворителя безводный тетрагидрофуран.

Известны *реактивы Нормана* – алкен-1-илмагнийгалогениды в растворе тетрагидрофурана, например винилмагнийхлорид.

В зависимости от природы металла металлоорганические соединения могут иметь конфигурацию инертного газа (Na, Li), существовать в виде димеров с трехцентровыми двухэлектронными связями (Be, Mg, Al). Следует помнить, что в концентрированных

растворах *реактивы Гриньяра* находятся в виде димеров с двумя мостиковыми атомами брома.

Для металлоорганических соединений характерны два основных типа реакций:

- металлоорганические соединения выступают как сильные основания;

- металлоорганические соединения выступают как нуклеофильные агенты.

Наиболее широко в органической химии применяют магнийорганические соединения и литийорганические соединения. В последнее время наметилась тенденция к применению литийорганических соединений, как более доступных и менее взрывоопасных.

Рассмотрим на примере магнийорганических соединений. Являются сильными основаниями и способны отщеплять протон от любых соединений, кислотность которых выше кислотности углеводородов.

Метилмагнийиодид вступает в реакции с водой, спиртами, карбоновыми кислотами, аммиаком, аминами, тиолами, алкинами с концевой тройной связью. При этом образуется метан и соответствующее магнийорганическое соединения. Реакция протекает количественно и нашла применение в аналитической практике для определения подвижного водорода в органических соединениях (*метод Чугаева-Церевитинова*).

Применяют для восстановления галогеналканов и галогенаренов до соответствующих углеводородов. Аналогично реагируют литийорганические соединения.

Реакции нуклеофильного замещения проходят по схеме реакций S_N2 , но они весьма инертны и реагируют медленно. Легко реагируют аллил- и бензилгалогениды с алкил- и винилмагнийгалогенидами.

Описаны реакции нуклеофильного присоединения (Ad_N) для карбонилсодержащих соединений *реактивов Гриньяра*. При этом из альдегидов и кетонов получают спирты.

С *реактивами Гриньяра* реагирует диоксид углерода, приводящий к удлинению цепи и получению карбоновых кислот. По *методу Зелинского* можно получить альдегиды.

В отличие от *реактивов Гриньяра* литийорганические соединения вступают в реакции с пространственно затрудненными кетонами.

Вследствие окисления металлоорганических соединений на воздухе все работы с ними проводят в инертной атмосфере.

В отличие от магнийорганических соединений ртутьорганические соединения стабильны и являются бесцветными кристаллическими веществами или жидкостями (ядовиты!).

К элементоорганическим соединениям относят борорганические соединения (бораны), которые получают из металлоорганических соединений магния, лития, алюминия и галогенидов бора или эфиров борной кислоты. За изучение структуры боранов и природы химических связей в 1976 г *В.Липскомб* получил Нобелевскую премию. Являются кислотами Льюиса и образуют донорно-акцепторные комплексы с аммиаком, аминами, эфирами и другими основаниями Льюиса. Подвергаются окислению с разрывом связи С-В.

В последнее время широко изучаются кремнийорганические соединения, к которым относят силаны, силоксаны. На основе силоксанов получают полимеры – силиконы, представляющие собой вязкие жидкости или эластические массы с полезными свойствами. Нашли применение в качестве теплоносителей, каучуков, смазочных масел в связи с химической и термической стойкостью.

Распространены фосфорорганические соединения, такие как фосфины, общей формулы R_3P (ядовитые бесцветные жидкости или кристаллические вещества с неприятным запахом), которые нашли применение в органическом синтезе. Фосфораны или фосфониевые илidy (содержат на атоме углерода отрицательный заряд, а на атоме фосфора положительный заряд) применяются в органическом синтезе (*реакция Виттига*).

2 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1 Напишите структурные формулы следующих соединений: бутилнатрия, диэтилцинк, дибензилртути, этилмагнийбромида, тетраэтилсвинца, фенилмагнийбромида, винилмагнийхлорида, диметилдихлорсилана, пропинилмагнийбромида, тетраметилолова,

трет-бутилмагнийбромида,
литийдибутилкупрата, *n*-бутилмеди.

пропоксимагнийбромида,

2 Дайте определение металлоорганическим соединениям. Приведите примеры.

3 Приведите препаративный метод получения реактива Гриньяра.

4 Чем отличаются реактивы Нормана от реактивов Гриньяра?

5 Напишите механизм реакции получения этилмагнийбромида.

6 Приведите примеры реакций *трансметаллирования*.

7 Укажите особенности физических свойств металлоорганических соединений.

8 Строение реактивов Гриньяра.

9 Основность реактивов Гриньяра. Напишите типичные реакции.

10 Приведите не менее двух примеров реакций нуклеофильного замещения в алкилмагнийгалогенидах.

11 Напишите не менее трех реакций нуклеофильного присоединения в алкилмагнийгалогенидах.

12 Напишите не менее одной реакции нуклеофильного замещения и не менее одной реакции нуклеофильного присоединения для пропинада натрия.

13 Приведите схемы реакций, по которым получают ртутьорганические соединения.

14 Опишите процесс демеркурирования. Приведите схемы реакций.

15 Приведите механизм гидроформилирования этилена. Какой конечный продукт при этом получают?

- 16 Бораны и их способы получения. Напишите реакции.
- 17 Напишите реакцию взаимодействия триметилборана с диэтиловым эфиром, метиллитием, аммиаком.
- 18 Дайте характеристику силанам и силоксанам. Приведите формулы.
- 19 Реакции фосфинов. Приведите примеры.
- 20 Что понимают под фосфониевыми илидами? Напишите реакции их получения.
- 21 Дайте понятие реакциям кросс-сочетания.

3 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

- 1 Выберите название соединения соответствующего формуле
а) б) в) г)
- 2 Укажите условия получения диметилртути из метилиодида
а) Hg б) P, T в) Hg + 2Na г) 100°C
- 3 Какой продукт получится при взаимодействии 2-бромпропана с натрием
а) изопропилнатрий б) 2,3-диметилбутан в) бутан г) бутилнатрий
- 4 Для получения реактива Гриньяра следует воспользоваться реакцией
а) хлорметан + Na б) CH₃Cl + Mg (эфир)
в) хлорэтан + Ag₂O г) CH₃-CH₂Br + KOH
- 5 Какой продукт получится при взаимодействии пропилбромида с литием
а) гексиллитий б) изопропиллитий в) гексан г) пропиллитий

6 Из приведенных названий соединений выберите реактивы Нормана

- а) этилмагнийхлорид б) винилмагнийхлорид
в) фенилмагнийхлорид г) *n*-бутилмагнийхлорид

7 Реакция Гриньяра между галогенуглеводородами и алкилмагнийхлоридами приводит к

- а) не происходит б) углеводородам в) хлориду магния
г) алкилмагнийхлориду

8 При взаимодействии бензилмагнийбромида с HgCl_2 образуется

- а) MgCl_2 б) трибензилртуть в) бензилртуть г) дибензилртуть

9 При взаимодействии этилхлорсилана с этилмагнийхлоридом образуется

- а) только диэтилхлорсилан б) диэтилтрихлорсилан
в) диэтилхлорсилан и хлорид магний г) диэтилдихлорсилан и хлорид магния

10 Реактивы Гриньяра существуют в разбавленном растворе диэтилового эфира в виде

- а) как мономеры, координированные с одной молекулой растворителя
б) в виде димеров с двумя мостиковыми атомами брома
в) как димеры
г) как мономеры, координированные с двумя молекулами растворителя

11 Реактивы Гриньяра существуют в концентрированных растворах диэтилового эфира в виде

- а) как мономеры, координированные с одной молекулой растворителя
б) в виде димеров с двумя мостиковыми атомами брома
в) как димеры
г) как мономеры, координированные с двумя молекулами растворителя

- 12 При взаимодействии метилмагнийбромида с 4,6 г соединения А формулы RX выделилось 2,24 л метана. Установите структуру соединения А и напишите уравнение реакции.
а) аммиак **б)** этанол в) метиламин г) уксусная кислота
- 13 Для количественного определения подвижного водорода в органических соединений применяют метод
а) Нормана б) Чугаева **в)** Чугаева-Церевитинова г) Церевитинова
- 14 При гидролизе *n*-метилфенилмагнийбромида образуется в качестве основного продукта
а) *n*-метилфенол б) фенол в) *n*-хлортолуол **г)** метилбензол
- 15 При взаимодействии пропиниллития с этилбромидом в абсолютном эфире получают
а) гептин-2 **б)** пентин-2 в) пентин-3 г) гептин-3
- 16 При взаимодействии формальдегида с пропилмагнийбромидом с дальнейшим гидролизом промежуточного продукта выделяют
а) бутанол-1 б) бутаналь в) масляная кислота г) бутанол-2
- 17 При взаимодействии ацетальдегида с пропилмагнийбромидом с дальнейшим гидролизом промежуточного продукта выделяют
а) 2-метилбутанол-2 б) 2-метилбутанол **в)** пентанол-2 г) бутанол-2
- 18 При взаимодействии метилэтилкетона с пропилмагнийбромидом с дальнейшим гидролизом промежуточного продукта выделяют
а) 2-метилгексанол-3 б) 3-метилгептанол-2 в) 3-метилгексанол-2 **г)** 3-метилгексанол-3
- 19 Реактивы Гриньяра при взаимодействии с CO_2 в качестве конечного продукта образует
а) альдегиды б) кетоны **в)** кислоты г) спирты
- 20 Выберите название метода получения альдегидов из магнийорганических соединений
а) Зелинского б) Гриньяра в) Чугаева г) Чугаева-Церевитинова

21 При взаимодействии пропина натрия с ацетальдегидом образуется промежуточный продукт, который гидролизуется до
а) пентин-2-ол-3 б) пентин-3-ол-2 в) бутин-1-ол-3 г) пентин-3

22 Выберите верное утверждение о реактиве Гриньяра

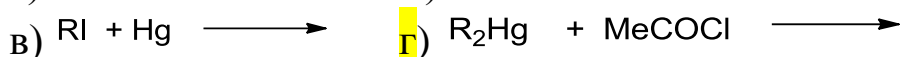
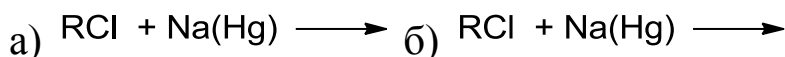
а) реакция Гриньяра протекает в гомогенных условиях

б) этины не реагируют с реактивами Гриньяра

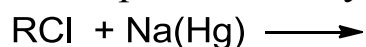
в) реактив Гриньяра – высокоактивное вещество, применяемое в органическом синтезе

г) раствор светло-серого цвета этилмагнийбромида в воде называют реактивом Гриньяра.

23 Выберите реакцию по которой можно получить алкилртуутьгалогенид



24 По реакции получают



а) алкилртуутьгалогенид б) диалкилртууть в) алкилртууть

г) триалкилртууть

Литература:

- 1 Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.2. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 517 с.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.
3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008. – с.
5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.